

Obtención de películas semiconductoras transparentes de ZnO por el método de centrífugado

J.F. Rodas Castro¹, F del C. Gómez Torres^{1*}, P. Sifuentes Gallardo¹, Ma. Guadalupe Garnica Romo² y L. L. Díaz Flores¹

¹Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Av. Universidad s/n, Zona de la Cultura, Col. Magisterial, Vhsa, Centro, Tabasco, C.P. 86040., México

² Avenida Francisco J. Mujica S/N, Edificio C-2 Ciudad Universitaria C.P. 58030 Morelia, Michoacán, México
*fabiolagomeztr@gmail.com

Área de participación: Ingeniería eléctrica y electrónica

Resumen

Se obtuvieron películas semiconductoras transparentes de ZnO por el método de centrífugado (spin coating) sobre sustratos de vidrio. Se utilizó el proceso sol gel para la síntesis de ZnO, con acetato de zinc dihidratado como material precursor, monoetanolamina y propanol, como estabilizador y solvente, respectivamente. El tratamiento de secado fue de 80 °C y térmico de 400 y 500 °C durante 1 hora. Se realizó el estudio de las características ópticas y estructurales de las películas. Los resultados de la evaluación por espectroscopia Uv-Vis, muestran niveles > 80% de transmitancia en el rango visible para todas las películas, el ancho de banda prohibida de las películas semiconductoras transparentes de ZnO fue de 3.25 – 3.29 eV. La evaluación estructural realizada por difracción de rayos X revela la estructura hexagonal wurtzita. Estos resultados confirman que las películas semiconductoras transparentes de ZnO son adecuadas para aplicaciones optoelectrónicas.

Palabras clave: wurtzita, sol gel, óxido de zinc.

Abstract

Transparent ZnO semiconductor films onto corning glass were obtained by the spin coating method. The sol gel process was used for the synthesis of ZnO, using zinc acetate dihydrate as a precursor material, monoethanolamine and propanol, as a stabilizer and solvent, respectively. The study of the optical and structural characteristics of the films was carried out. The results of the evaluation by Uv-Vis spectroscopy, show levels > 80% of transmittance in the visible range for all the films, the band gap of the transparent semiconductor films of ZnO was 3.25 - 3.29 eV. The structural evaluation carried out by X-ray diffraction reveals the wurtzite hexagonal structure. These results confirm that transparent ZnO semiconductor films are suitable for optoelectronic applications.

Key words: wurtzite, sol gel, zinc oxide.

Introducción

Los metales altamente conductores son opacos a la luz visible debido a la reflexión plasmónica, debido a una alta densidad de portadores libres, mientras que casi todos los materiales de banda ancha (transparentes a la luz visible) son eléctricamente aislantes. Entre estos materiales, el óxido transparente conductor (TCO, por sus siglas en inglés) es una clase exclusiva de óxido de metal que en forma de película delgada exhibe una alta transparencia en la luz visible y alta conductividad eléctrica, con aplicaciones prácticas considerables en celdas solares y en electrónica transparente (Mallick & Basak, 2018).

El primer TCO, se realizó en 1907, por Badeker, a base de una película delgada de CdO, sin embargo, la toxicidad sigue siendo una gran preocupación con respecto a CdO (Wong & Salleo, 2009). Fue hasta 1957, que con el desarrollo de la investigación, se encontraron múltiples aplicaciones para los TCO's, que se utilizan de manera cotidiana. El TCO más utilizado desde hace 50 años, es el óxido de indio y estaño, comúnmente llamado, ITO. El ITO se utiliza como un electrodo transparente en LED, capas de ventana de celdas solares, contacto transparente a LCD, como un recubrimiento de baja emisión térmica, en ventanas electrocrómicas o inteligentes, en paneles de control sensibles al tacto, en OLED, etc. La fuerte demanda en el mercado de generación de energía no convencional y, por lo tanto, la demanda de dispositivos fotovoltaicos solares, también está causando un mayor consumo de TCO's para electrodos transparentes. Adicionalmente, un TCO con una alta transmitancia en el espectro solar, al que la película delgada es sensible, es crítica para la eficiencia y de gran importancia para la demanda mundial de energía. En ese sentido, el óxido de zinc (ZnO) como TCO, presenta características en película delgada que son atribuidas a sus características ópticas y eléctricas, propias del material semiconductor. Presentando una alta transparencia en el espectro electromagnético visible.

Las técnicas de obtención de películas delgadas, varían en función de la cantidad de energía (temperatura, condiciones de presión, etc.) que emplean para su función, por lo que, en la búsqueda de técnicas más eficientes, se utilizó la técnica de spin coating o centrifugado, la cual no requiere de condiciones de alta presión y vacío (Sahu, et. al, 2009). Para el desarrollo de esta técnica se requiere de la solución precursora de ZnO, la cual se obtuvo por el proceso sol gel, que se caracteriza por ser una síntesis a baja temperatura (60 °C) y por el control de la misma a partir del precursor molecular hasta el producto final (Brinker & Scherer, 1990). Bajo esta premisa, se obtuvieron películas delgadas semiconductoras de ZnO por la técnica de spin coating, cuyo proceso se describe a continuación.

Metodología

Síntesis de la solución precursora

Para la obtención de las películas semiconductoras de ZnO, se utilizó como precursor el acetato de zinc dihidratado $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$ grado reactivo marca Baker, para hidrolizar y obtener una solución transparente y homogénea de ZnO. La solución precursora se dejó envejecer durante 72 horas a temperatura ambiente para permitir la formación de partículas de ZnO (Khan, et. al, 2017). Transcurrido este tiempo, se depositó la solución mediante la técnica de centrifugado a 2500 rpm sobre vidrio previamente lavado. Para la síntesis de la solución de ZnO; se agregó por goteo alcohol etílico a la sal de acetato de zinc dihidratado en agitación constante, con una concentración de 0.8 molL^{-1} . Posteriormente, se agregó por goteo etanolamina, con una relación molar 1:1 (con respecto al acetato de zinc dihidratado), para permitir la adecuada disolución del acetato de zinc dihidratado. A continuación, se incrementó la temperatura de la solución a 60 °C, la solución se mantuvo en agitación a 60°C durante una hora. La solución final obtenida era transparente y homogénea y se dejó envejecer durante 72 horas para su posterior uso para el recubrimiento del vidrio. En la Figura 1 se indica el proceso general de síntesis de ZnO, el precursor utilizado y las condiciones de síntesis de la solución.

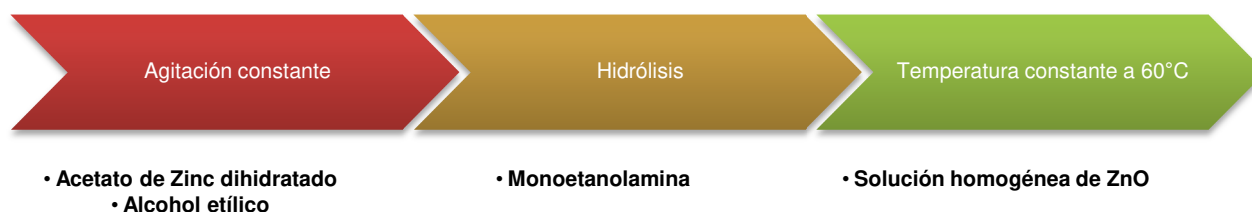


Figura 1. Proceso general de síntesis de ZnO por sol gel

Limpieza de los sustratos de vidrio

Los sustratos de vidrio utilizados, fueron previamente desengrasados, los vidrios se sometieron a baño ultrasónico en agua bidestilada, alcohol isopropílico y acetona, durante 10 minutos en cada medio de limpieza. Para eliminar los residuos de los vidrios se secaron con una pistola de aire caliente hasta la eliminación total mediante escurrimiento (Kumar et al., 2013).

Técnica de depósito de centrifugado en sustratos de vidrio

Para realizar el depósito de las soluciones de ZnO en los sustratos de vidrio, se utilizó la técnica de spin coating, mediante un recubrimiento dinámico. Las condiciones de trabajo del equipo spin coater marca Laurell, fue de 70 PSI de nitrógeno de presión de salida del tanque, operando el equipo con un flujo de vacío de 23.6 PSI. Se realizó el depósito en sustratos de vidrio con una medida de 2.5 cm x 2.5 cm, utilizando un volumen de solución de 0.1 ml, con 10 cP de η y a una velocidad de giro de 2500 rpm, con un tiempo de giro de 1 min con 5 s (Marin et al., 2016). Obteniéndose, las películas semiconductoras delgadas de ZnO, uniformemente depositadas sobre el vidrio, las cuales fueron sometidas a tratamientos de secado a 80 °C y sinterizadas a 400 y 500 °C durante 1 hora, en rampas de 6 °Cmin⁻¹. Se obtuvieron películas semiconductoras delgadas con espesores del orden de nm y que están en función de la viscosidad de la solución empleada, la cantidad de solución a depositar y la velocidad de giro. En la Figura 2 se observan de manera esquemática los pasos para el recubrimiento por la técnica de spin coating.

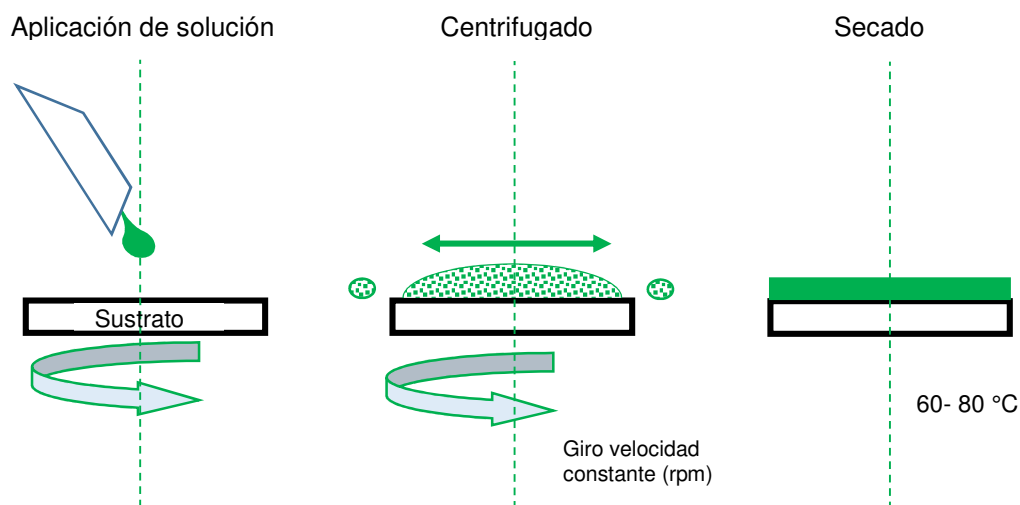


Figura 2. Aplicación de recubrimientos por la técnica de centrifugado (spin coating)

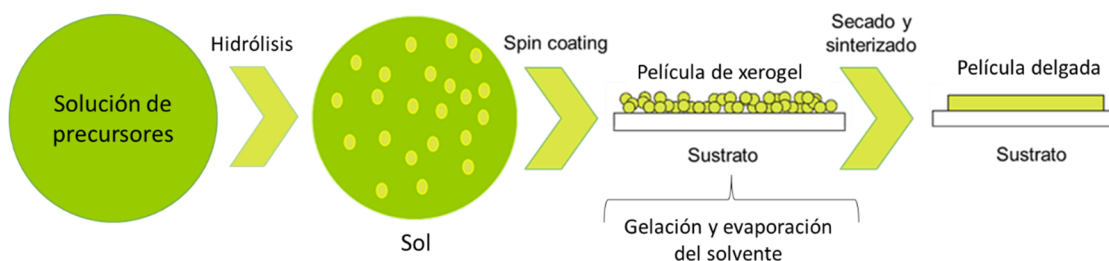


Figura 3. Esquema general del proceso sol gel para la obtención de películas delgadas

En la Figura 3, se presenta un esquema muy general desde la síntesis de la solución precursora hasta la obtención de películas semiconductoras delgadas de ZnO por el proceso sol gel mediante la técnica de depósito de spin coating.

Resultados y discusión

Análisis por espectroscopía Uv-Vis

La caracterización por espectroscopía UV-Vis de las películas semiconductoras de ZnO se empleó para conocer el porcentaje de transmitancia en el rango ultravioleta-visible (UV-Vis). En la Figura 4, se observa el espectro de transmitancia en el rango (330 a 800 nm) , de las películas semiconductoras de ZnO tratadas térmicamente a 400 y 500 °C, se observa que ambas películas revelan absorción en la región ultravioleta, de acuerdo al espectro se identifica a partir de ~330 nm hasta 365 nm, un porcentaje de transmitancia ≥ 85 %.

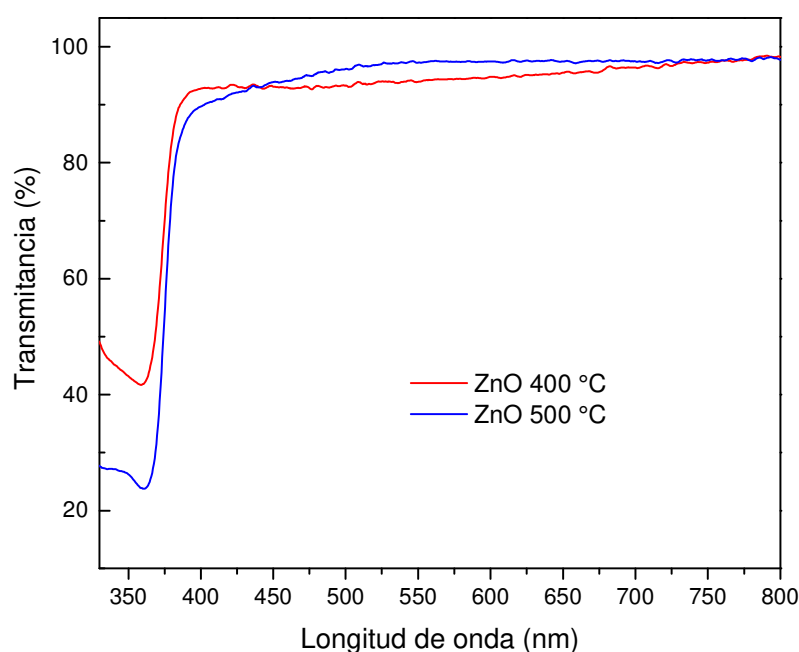


Figura 4. Análisis por espectroscopía Uv-Vis de las películas semiconductoras de ZnO

El comportamiento óptico de estas películas semiconductoras delgadas, se asume por la disminución del espesor de la película por efecto del sinterizado del ZnO y concuerda con lo reportado por Vishwas, et.al, 2010, en la que se indica que con un incremento de la temperatura de tratamiento térmico se obtiene la densificación de la película, indicando una buena calidad óptica en general (Ungula & Dejene, 2016).

Cálculo de ancho de banda prohibida

El borde de absorción de las películas semiconductoras está aproximadamente a 380 nm, debido a que el ZnO es un semiconductor de banda directa. El ancho de banda prohibida depende del tamaño del cristalito, concentración de portadores y la presencia de tensión. Los valores obtenidos que se muestran en la Figura 5, son de 3.26 eV para la película semiconductor tratada a 500 °C y de 3.28 para la película semiconductor a 400 °C.

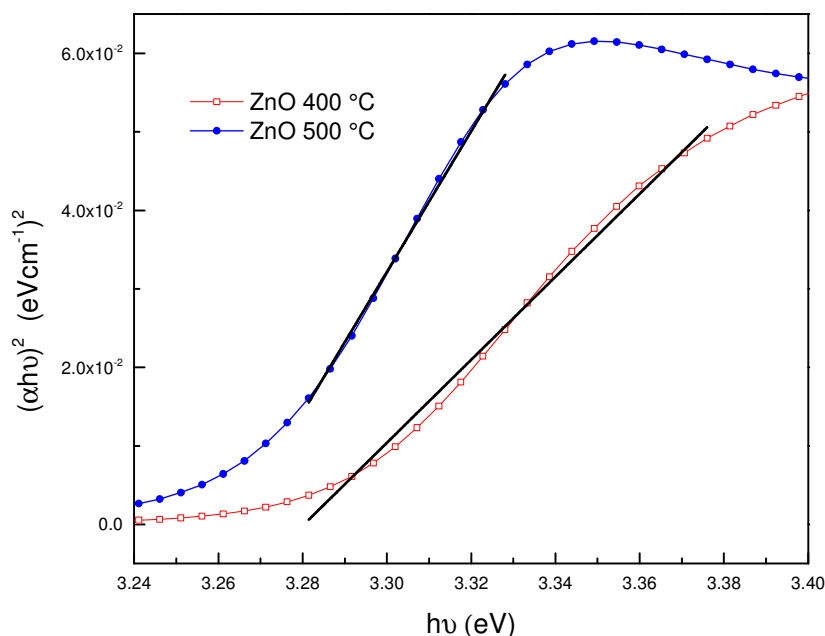


Figura 5. Gráfica de Tauc's para películas semiconductoras de ZnO

Evaluación por difracción de rayos X

Para identificar la fase cristalina de las películas de ZnO se empleó la técnica de difracción de rayos X. En el análisis de los difractogramas de la Figura 6, se observan patrones de difracción que coinciden con la estructura hexagonal wurtzita de ZnO (Sandeep, et. al, 2017), con indización en 3 planos, (100), (002) y (101), con señales características en $2\theta = 31.8^\circ, 34.4^\circ, 36.2^\circ$ (de acuerdo con PDF No. 36-1451, de base de datos de Joint Committee of Powder Diffraction Standards, JCPDS) (Khana, et. al, 2017).

En la Figura 6, se presentan los difractogramas de las películas semiconductoras de ZnO tratadas térmicamente a 400 °C. Los planos de difracción (100), (002) y (101), de este difractograma son los mismos que presentan las películas semiconductoras de ZnO con tratamiento térmico de 500 °C. Sin embargo, hay un cambio en la orientación preferencial de los planos (101) al plano (100) (que corresponde al eje "a"), este cambio en la orientación en la distribución de la orientación cristalográfica está en función de una serie de procesos cinéticos. La literatura menciona que la evolución de la orientación preferencial puede ocurrir antes, durante y después de la coalescencia del agrupamiento del cristalito, para formar una película continua, durante la colocación de capas (tomando en cuenta que el sustrato es amorfo) (Prasada Rao et al., 2010) y mientras se lleva a cabo el tratamiento térmico (Thompson & Carel, 1995).

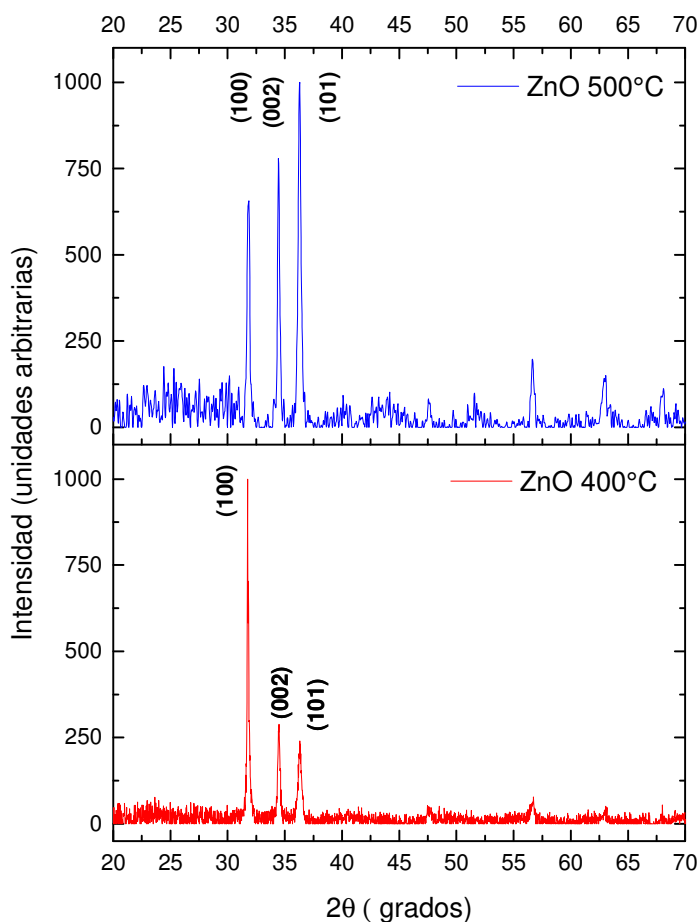


Figura 6. Difractogramas de películas semiconductoras de ZnO

Trabajo a futuro

Es conveniente realizar el análisis de la concentración de portadores de carga de las películas, medición de la resistividad, analizar conforme a estos resultados la película con mejores características para su posible aplicación en capas de ventana de celdas solares, contacto transparente a LCD, como un recubrimiento de baja emisión térmica, en ventanas electrocrómicas o inteligentes, en paneles de control sensibles al tacto y en OLED.

Conclusiones

Las películas semiconductoras de ZnO, presentaron un % de transmitancia mayor con tratamiento térmico a 400 °C, por otro lado, los valores calculados para el ancho de banda fueron de 3.26 y 3.28 eV para las películas con tratamiento térmico de 500 y 400 °C, respectivamente. Se corroboró la estructura hexagonal wurtzita en ambas películas semiconductoras de ZnO.

Agradecimientos

Al proyecto de ciencia básica CONACYT 256221

Referencias

- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. United Kingdom: Academic Press, Inc. An imprint of Elsevier.
- Khan, M. I., Bhatti, K. A., Qindeel, R., Alonizan, N., & Althobaiti, H. S. (2017). Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique. *Results in Physics*, 7, 651–655. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.12.029>
- Khana, M. I., Bhatti, K. A., Qindeel, R., Alonizan, N., & Saeed Althobaiti, H. (2017). Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique. *Results in Physics*, 7, 651–655. <https://doi.org/10.1016/J.RINP.2016.12.029>
- Kumar, V., Singh, N., Mehra, R. M., Kapoor, A., Purohit, L. P., & Swart, H. C. (2013). Role of film thickness on the properties of ZnO thin films grown by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 539, 161–165. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.088>
- Mallick, A., & Basak, D. (2018). Progress in Materials Science Revisiting the electrical and optical transmission properties of co-doped ZnO thin films as n-type TCOs. *Progress in Materials Science*, 96, 86–110. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.03.004>
- Marin, O., Tirado, M., Budini, N., Mosquera, E., Figueroa, C., & Comedi, D. (2016). Photoluminescence from c-axis oriented ZnO films synthesized by sol-gel with diethanolamine as chelating agent. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.07.007>
- Prasada Rao, T., Santhosh Kumar, M. C., Safarulla, A., Ganesan, V., Barman, S. R., & Sanjeeviraja, C. (2010). Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis. *Physica B: Condensed Matter*, 405(9), 2226–2231. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.02.016>
- Sandeep, K. M., Bhat, S., & Dharmaprakash, S. M. (2017a). Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 104(January), 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.01.003>
- Sahu, N., Parija, B., & Panigrahi, S. (2009). Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review. *Indian J. Phys*, 83(4), 493–502. <https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009-z>
- Thompson, C. V., & Carel, R. (1995). Texture development in polycrystalline thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 32(3), 211–219. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(95\)03011-5](https://doi.org/10.1016/0921-5107(95)03011-5)
- Wong, W. S., & Salleo, A. (2009). *Flexible Electronics: Materials and Applications* (Volume 11). Springer Science & Business Media. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=ZiGjrlkSpOQC>